

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-524448

(P2001-524448A)

(43) 公表日 平成13年12月4日 (2001. 12. 4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 3 C 3/11
3/118
3/23C 0 3 C 3/11
3/118
3/23

4 G 0 6 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2000-523163(P2000-523163)
 (86) (22) 出願日 平成10年11月16日 (1998. 11. 16)
 (85) 翻訳文提出日 平成12年6月2日 (2000. 6. 2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US 98/24386
 (87) 国際公開番号 WO 99/28255
 (87) 国際公開日 平成11年6月10日 (1999. 6. 10)
 (31) 優先権主張番号 60/067, 245
 (32) 優先日 平成9年12月2日 (1997. 12. 2)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

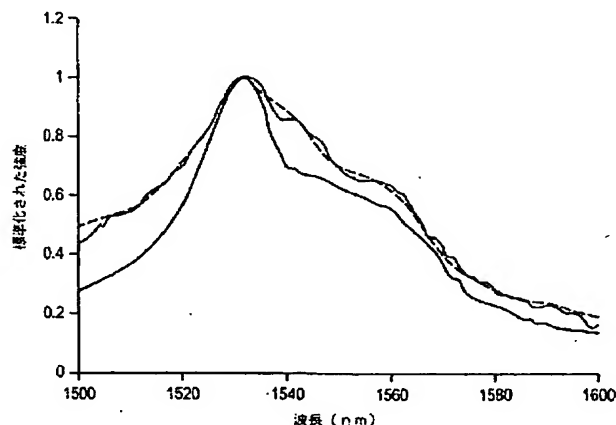
(71) 出願人 コーニング インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14831
 コーニング リヴァーフロント プラザ
 1
 (72) 発明者 ディキンソン, ジェイムズ イー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830
 コーニング ウォール ストリート
 202
 (72) 発明者 エリソン, アダム ジェイ ジー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830
 コーニング イー サード ストリート
 146
 (74) 代理人 弁理士 柳田 征史 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オキシハライドガラスにおける稀土類・ハライド環境

(57) 【要約】

本発明は、0～70モル%の SiO_2 と、5～35モル%の Al_2O_3 と、1～50モル%の B_2O_3 と、5～35モル%の R_2O と、0～12重量%の弗素と、0～12重量%の塩素と、0～0.2モル%の稀土類元素とを含み、上記RがLiまたはNaまたはKまたはRbまたはCsであるオキシハライドガラス母材に関するものである。本発明はさらに、オキシハライドガラス母材の製造方法およびオキシハライドガラスのスペクトル特性の修正方法に関するものである。



— シリカ (酸化物ホスト)
 - - - ZBLAN (フルオライドホスト)
 — 172GQK (オキシフルオライドホスト)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 0～70モル%の SiO_2 と、5～35モル%の Al_2O_3 と、1～50モル%の B_2O_3 と、5～35モル%の R_2O と、0～12重量%の弗素と、0～12重量%の塩素と、0～0.2モル%の稀土類元素とを含み、前記RがLiまたはNaまたはKまたはRbまたはCsであることを特徴とするオキシハライドガラス母材。

【請求項2】 前記弗素が Al_2F_6 で表されることを特徴とする請求項1記載のガラス母材。

【請求項3】 前記塩素が Al_2Cl_6 で表されることを特徴とする請求項1記載のガラス母材。

【請求項4】 前記稀土類元素が、Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuからなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1記載のガラス母材。

【請求項5】 前記ガラス母材が少なくとも2種類の稀土類元素を含むことを特徴とする請求項4記載のガラス母材。

【請求項6】 弗素および塩素が前記ガラス母材中の第1の部位に存在し、前記酸化物が前記ガラス母材中の第2の部位に存在し、前記第1の部位が前記第2の部位から識別可能であることを特徴とする請求項1記載のガラス母材。

【請求項7】 前記稀土類元素が、前記第1の部位内に分布していることを特徴とする請求項6記載のガラス母材。

【請求項8】 前記稀土類元素が、前記第1および第2の部位内に分布していることを特徴とする請求項6記載のガラス母材。

【請求項9】 前記稀土類元素が、前記第2の部位内に分布していることを特徴とする請求項6記載のガラス母材。

【請求項10】 前記ガラス母材が純粋なハライドガラスのスペクトル特性を備えていることを特徴とする請求項6記載のガラス母材。

【請求項11】 前記ハライドガラスがフルオライドガラスまたはクロライドガラスであることを特徴とする請求項10記載のガラス母材。

【請求項12】 前記スペクトル特性が発光スペクトルまたは吸収スペクトル

ルを含むことを特徴とする請求項10記載のガラス母材。

【請求項13】 ガラス形成成分を提供し、

該ガラス形成成分を前記ガラス母材を生成させるのに効果的な条件下で処理する各工程を含むことを特徴とする請求項1記載のガラス母材を作成する方法。

【請求項14】 前記弗素が Al_2F_6 で表されることを特徴とする請求項13記載の方法。

【請求項15】 前記塩素が Al_2Cl_6 で表されることを特徴とする請求項13記載の方法。

【請求項16】 前記稀土類元素が、Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuからなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項13記載の方法。

【請求項17】 前記ガラス母材が少なくとも2種類の稀土類元素を含むことを特徴とする請求項16記載の方法。

【請求項18】 弗素および塩素が前記ガラス母材中の第1の部位に存在し、前記酸化物が前記ガラス母材中の第2の部位に存在し、前記第1の部位が前記第2の部位から識別可能であることを特徴とする請求項13記載の方法。

【請求項19】 前記稀土類元素が、前記第1の部位内に分布していることを特徴とする請求項18記載の方法。

【請求項20】 前記稀土類元素が、前記第1および第2の部位内に分布していることを特徴とする請求項18記載の方法。

【請求項21】 前記稀土類元素が、前記第2の部位内に分布していることを特徴とする請求項18記載の方法。

【請求項22】 前記処理が、

前記ガラス形成成分を溶融させてガラス溶融体を生成させ、

該ガラス溶融体をガラス形状物に成形し、

該ガラス形状物を冷やす、

各工程を含むことを特徴とする請求項13記載の方法。

【請求項23】 前記溶融が、前記ガラス形成成分を約1300℃ないし約1500℃の温度で約2時間ないし約4時間加熱する工程を含むことを特徴とす

る請求項22記載の方法。

【請求項24】 前記ガラス形状物を約350℃ないし約450℃の温度で約0.5ないし約2時間アニールする工程をさらに含むことを特徴とする請求項23記載の方法。

【請求項25】 前記ガラス形状物をアニール後冷やす工程をさらに含むことを特徴とする請求項24記載の方法。

【請求項26】 請求項13記載の方法で生成された生成物。

【請求項27】 請求項25記載の方法で生成された生成物。

【請求項28】 オキシハライドガラスのハライドの含有量を変え、これにより前記オキシハライドガラスのスペクトル特性が修正されることを含むことを特徴とする、オキシハライドガラスのスペクトル特性の修正方法。

【請求項29】 前記オキシハライドガラスが、オキシフルオライドまたはオキシクロライドまたは両者の混合物であることを特徴とする請求項28記載の方法。

【請求項30】 前記オキシハライドガラスのスペクトル特性が、純粋なハライドガラスのスペクトル特性に実質的に等しいことを特徴とする請求項29記載の方法。

【請求項31】 前記純粋なハライドガラスがフルオライドガラスまたはクロライドガラスであることを特徴とする請求項30記載の方法。

【請求項32】 前記スペクトル特性が発光スペクトルまたは吸収スペクトルを含むことを特徴とする請求項31記載の方法。

【請求項33】 前記オキシハライドガラスが、
0～70モル%の SiO_2 と、5～35モル%の Al_2O_3 と、1～50モル%の B_2O_3 と、5～35モル%の R_2O と、0～12重量%の弗素と、0～12重量%の塩素と、0～0.2モル%の稀土類元素とを含み、前記RがLiまたはNaまたはKまたはRbまたはCsであることを特徴とする請求項28記載の方法。

【請求項34】 前記弗素が Al_2F_6 で表されることを特徴とする請求項33記載のガラス母材。

【請求項35】 前記塩素がAl、Clで表されることを特徴とする請求項33記載のガラス母材。

【請求項36】 前記稀土類元素が、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項33記載の方法。

【請求項37】 前記ガラス母材が少なくとも2種類の稀土類元素を含むことを特徴とする請求項36記載の方法。

【請求項38】 弗素および塩素が前記ガラス母材中の第1の部位に存在し、前記酸化物が前記ガラス母材中の第2の部位に存在し、前記第1の部位が前記第2の部位から識別可能であることを特徴とする請求項33記載の方法。

【請求項39】 前記稀土類元素が、前記第1の部位内に分布していることを特徴とする請求項38記載の方法。

【請求項40】 前記稀土類元素が、前記第1および第2の部位内に分布していることを特徴とする請求項38記載の方法。

【請求項41】 前記稀土類元素が、前記第2の部位内に分布していることを特徴とする請求項38記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の属する技術分野

本発明は、オキシハライドガラスおよびオキシハライドガラスの作成方法、ならびにオキシハライドガラスのスペクトル特性の修正方法に関するものである。

【0002】

従来技術

近來、大部分が種々の稀土類イオンをドーブされたフルオライドガラスまたは結晶である、効果的な周波数アップコンバージョンが可能な透明材料が、これら材料を用いて青色または緑色の半導体レーザを得ることが可能なことから特に注目されてきた。アップコンバージョン効率において、フルオライドガラスと単結晶との間に顕著な差は認められないが、低レベルの稀土類イオンをドーブされた単一モード光ファイバは、フルオライドガラスから線引きすることができ、高効率の青色または緑色のアップコンバージョン・ファイバレーザが得られる。不幸にして、重金属フルオライドガラスは、ある種の望ましくない特性を備えているのでそれらの用途が限定される。最も注目すべきは、重金属フルオライドガラスは失透に対する抵抗力が低いことである。米国特許第4,674,835号（ミムラ外）には、光拡散問題を引き起こす例えばZBLANと呼ばれる重金属フルオライドガラスの結晶化問題が論議されている。

【0003】

失透に対する重金属フルオライドガラスの高い感受性はまた、大きなプリフォームの作成において問題を生じている。プリフォームの製造中にコアとクラッドとの境界に結晶化が生じると、光ファイバの作成に通常最も用いられている方法に問題が発生する。すなわち、重金属フルオライドガラスは不均質な核形成の傾向が大いにあり、その結果、特に光ファイバの線引き中にコアとクラッドとの境界に結晶化が生じる。得られたファイバは、ファイバ内部の結晶によって深刻な拡散損失を受ける。

【0004】

コアとクラッドとの間に屈折率の差を与えるのに必要なイオンがガラス組成物

に添加された場合に、重金属フルオライドガラスの失透が増大する。例えば稀土類の付加的な添加もガラスの安定性を低下させる。これらの問題に基づき、ガラスが失透する傾向を低減し、かつ化学的安定性を増大させる、基本的フルオライドガラス組成物に対する添加物の発見に焦点が合わせられた。さらに、フルオライドガラスの調製は、ガラス形成成分を高温で再加熱することを必要とする。さらに、フルオライドガラスは、大気中では熔融せず、水分の無い不活性ガス雰囲気が必要とする。

【0005】

大抵の酸化物ガラス（酸化珪素のような）は、化学的にも機械的にもずっと安定であり、調製が容易で、フルオライドガラスよりもずっと容易に棒や光ファイバや平面導波路を作成できる。残念ながら、それらの大きなフォノンエネルギーのために、シリカガラスは、赤外線アップコンバージョンに関しては極めて効率が低い。フルオライドガラスに酸化物を加えて安定性を改良することは、酸化物の添加が少量であってもアップコンバージョン発光を著しく抑圧するから好ましくないと見られてきた。

【0006】

1975年に、ジャーナル オブ エレクトロケミカル ソサイアティ誌 122, 101頁(1975)にオーゼル(Auzel)外が、古典的なガラス形成酸化物(PbF_2 および稀土類酸化物を含む SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 等)から調製された興味深い部類の赤外線(IR)アップコンバージョン材料について報告しており、 $LaF_3 : Yb : Er$ 燐光物質よりも2倍も高効率を有することを示した。これらの種類の材料は、不均質なガラス相と結晶相とからなり、埋め込まれた結晶はサイズが非常に大きく(約10 μm)、透明ではなかった。

【0007】

アプライド フィジックス レター 63(24), 3268~70頁(1993)には、ワン(Wang)外が「効率の良い周波数アップコンバージョンのために Er^{3+} および Yb^{3+} が一緒にドーブされた新しい透明なピトロセラミック」と題して、 SiO_2 および AlO_3 のような大きなフォノンエネルギーの酸化物を含むが、フルオライドガラスよりも効率良く赤外線を可視線にアップコ

ンバージョンする透明なオキシフルオライド・ピトロセラミック（ガラスセラミックとも言う）について記述している。モル％で表されたワンの組成は、実質的に下記の通りである。

【 0 0 0 8 】

S i O ₂	3 0	C d F ₂	2 0
A l O _{1 . 5}	1 5	Y b F ₃	1 0
P b F ₂	2 4	E r F ₃	1

上記組成から生成したガラスを470℃で熱処理して微結晶を成長させたが、ガラス体の透明度は低下しなかったと著者が説明している。Er³⁺ およびYb³⁺ イオンが前駆体ガラスから優先的に分離され、熱処理によって微結晶に分解されたと著者は断定している。微結晶のサイズは約20nmからの範囲であると著者は評価しており、光拡散損失を最小にするにはこのサイズは小さ過ぎる。これら生成物のアップコンバージョン効率は、前駆体ガラスおよび他のフルオライド含有ガラスで測定されたアップコンバージョン効率よりも約2倍から10倍も高いと著者は報告している。しかしながら、ワンのガラス中に形成された結晶は、ガラスセラミックに添加することが可能な3価の稀土類材料の濃度を制限する立体格子を有する。これら材料が有している他の問題点は、成分中にカドミウムを必要とすることである。カドミウムは発癌物質であるため、その使用は制限されている。さらに、ワンのガラスセラミックは、増幅器としての用途に必要な幅広く平坦な発光スペクトルを備えていないようである。

【 0 0 0 9 】

本発明は上述したこれらの欠点の克服を眼目とするものである。

【 0 0 1 0 】

発明の概要

本発明は、0～70モル％のS i O₂ と、5～35モル％のA l₂ O₃ と、1～50モル％のB₂ O₃ と、5～35モル％のR₂ O と、0～12重量％の弗素と、0～12重量％の塩素と、0～0.2モル％の稀土類元素とを含み、上記RがL iまたはN aまたはKまたはR bまたはC sであるオキシハライドガラス母材に関するものである。

【 0 0 1 1 】

本発明の他の態様は、ガラス母材の作成方法に関するものである。この方法は、ガラス形成成分を提供し、このガラス形成成分を上記ガラス母材を生成させるのに効果的な条件下で処理する各工程を含む。

【 0 0 1 2 】

本発明のさらに他の態様は、オキシハライドガラスのスペクトル特性の修正方法に関するものである。この方法は、オキシハライドガラスのハライドの含有量を変え、これにより上記オキシハライドガラスのスペクトル特性が修正される工程を含む。

【 0 0 1 3 】

本発明のガラス母材は、標準的な熔融手法とバッチ処理法とを用いて大気中で製造されることをガラスが要求される用途に対し極めて望ましいものである。さらに本発明のガラスは、フルオライドガラスまたはクロライドガラスよりも環境的により安定であり、したがって、実社会での用途により適している。さらに本発明のガラス母材は、この母材中に稀土類を高濃度をもって添加することを可能にしている。さらに本発明のガラス母材は、幅広く平坦な利得スペクトルを備え、特定の増幅器の用途に用いることができる。

【 0 0 1 4 】

発明の詳細な説明

本発明は、0～70モル%の SiO_2 と、5～35モル%の Al_2O_3 と、1～50モル%の B_2O_3 と、5～35モル%の R_2O と、0～12重量%の弗素と、0～12重量%の塩素と、0～0.2モル%の稀土類元素とを含み、上記RがLiまたはNaまたはKまたはRbまたはCsであるオキシハライドガラス母材に関するものである。

【 0 0 1 5 】

ガラス中における稀土類元素の局部的結合環境は、ガラスの発光スペクトルおよび吸収スペクトル特性を決定する。陰イオンおよび最も近隣にある陽イオンの素性、特定の部位の対称性、バルクサンプル中の部位の組成全体の範囲および対称性、およびサンプル内部のフォノンモードに結合された特定の波長における発

光の程度等を含む多くの要因が発光帯域および吸収帯域の幅、形状、および絶対エネルギーに影響を与える。稀土類元素を囲む弗素または塩素の原子が稀土類元素の発光スペクトルおよび吸収スペクトルに実質的に影響を与えるから、フルオライドガラスおよびクロライドガラスは、光学的に活性な稀土類元素のための有用なホストである。弗素または塩素の強い電気陰性度は、稀土類元素の電子状態の縮退を取り除き、酸化物ホストにおいて生成されるものとは実質的に異なる、すなわち、より幅広く、異なる相対強度を有し、かつ位置も異なる発光帯域および吸収帯域を生成させる。それらは酸化物における位置よりも青色方向に偏移することが多い。一般に、発光帯域および吸収帯域の絶対位置は、取り囲む陰イオンの電気陰性度が減るにつれて、より低いエネルギーに偏移する。すなわち、例えばZBLANのようなフルオライドガラスにおける Er^{3+} の1530nmの発光帯域の全体の帯域幅は、いかなる類似の酸化物ガラスにおけるよりも幅広く、かつフルオライドガラスにおける発光帯域の高エネルギーエッジは酸化物ガラスよりも高いエネルギーにある。ハイブリッドなオキシフルオライドガラスのような系においては、稀土類元素のための、酸化物部位とフルオライド部位とを結合したような環境を創造することによって、フルオライドガラスを上回る帯域幅および利得を得ることができる。

【 0 0 1 6 】

光増幅器の用途については、発光および吸収のコンボリューション (convolution) が最も平坦な領域は、信号を通過させる最良の窓である。全体の発光帯域の位置と、帯域内の構造との双方が、フルオライドホストと酸化物ホストとクロライドホストとで異なるため、最良の利得平坦性を備えた窓も異なる。理想的には、最も幅広い発光を単純なガラスにおいて得たいものである。前述した傾向から見ると、可能性ある最良のガラスは、フルオライド環境と酸化物環境を組み合わせ、またはフルオライド環境とクロライド環境とを組み合わせ、またはフルオライド環境と酸化物環境とクロライド環境とを組み合わせ、単一の幅広い発光帯域を生成させることであろう。実際は、クロライド環境が含まれると、同じガラスを1.3 : mおよび1.5 : mの両方の増幅器の用途に用いることができるであろう。

【 0 0 1 7 】

酸化物ガラスと比較して、フルオライドガラスまたはクロライドガラスは、エネルギーが稀土類元素間を転移するため、非放射損失 (nonradiative losses) を受けることなしに極めて高濃度の稀土類元素を収容することもできる。一方、フルオライドガラスおよびクロライドガラスは、管理された雰囲気中で調製されなければならない、極めて高い熱膨張係数を有し、かつ酸化物ガラスと比較して環境的に不安定であり、これは実社会での適用を面倒にする。理想的には、酸化物の物理的および化学的特性を保ちながら稀土類元素のためにフルオライドのような環境を生成させるガラスが望ましい。

【 0 0 1 8 】

したがって、本発明は、弗素および塩素のようなハライドと稀土類元素とが高濃度で添加された広範囲のアルミノ珪酸塩酸化物ガラスに向けられる。これらのガラスは稀土類元素のためにフルオライドのような環境を生成させる。弗素のみがハライドとして添加されると、純粋なフルオライドの典型的なスペクトル特性が得られ、幅広い発光スペクトルと、優れた発光寿命と、酸化物よりもむしろフルオライドのような相対帯域強度とを備える。同様に、塩素のみが添加されると、純粋なクロライドガラスのスペクトル特性を有するオキシクロライドガラスが得られる。弗素と塩素の混合物が用いると、個々の用途に関して望ましいスペクトル特性を有するようにガラスを調製することができる。特に、幅広く平坦な発光スペクトルを備えたガラスを生成させることができる。平坦な発光スペクトルとは、35 nmまでの帯域（または窓）に亘って利得脈動が10%未満であるスペクトルと規定される。さらに、弗素、塩素およびこれらの混合物の添加によって、ガラス内の稀土類元素の分散性が改善され、寿命の短縮を伴わずに高濃度の稀土類元素の添加を容易にする。理論に束縛されることを意図するものではないが、稀土類元素は離れた部位に分散されて、互いに物理的に影響し合わないから、高濃度の稀土類元素の添加が可能になると思われる。

【 0 0 1 9 】

本発明はガラス母材に関するものである。特に本発明は、ハライドおよび稀土類元素を添加することができる広範な種類のアルミノ珪酸塩酸化物ガラスに関す

るものである。ハライドはフルオライドおよびクロライドを含むことが好ましい。好ましい稀土類元素として、Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

上記ガラス母材は、 $R_2O-AI_2O_3-B_2O_3-SiO_2-F-Cl$ 組成物であることが好ましく、ここで、RはLiまたはNaまたはKまたはRbまたはCsであり、ガラス母材には一種類またはそれ以上の稀土類元素がドーブされる。より好ましいのは、上記ガラス母材が、0～70モル%の SiO_2 と、5～35モル%の Al_2O_3 と、1～50モル%の B_2O_3 と、5～35モル%の R_2O と、0～12重量%の弗素と、0～12重量%の塩素と、0～0.2モル%の稀土類元素とを含むもので、25～60モル%の SiO_2 と、10～25モル%の Al_2O_3 と、3～35モル%の B_2O_3 と、10～25モル%の R_2O と、0～10重量%の弗素と、0～12重量%の塩素とを含むものが特に好ましい。一般に、ハライドはアルカリ／アルカリ土類またはアルミニウムハライドの形で存在する。上記弗素が Al_2F_6 で表され、上記塩素が Al_2Cl_6 で表されるのが好ましく、ここで弗素は14モル%までの Al_2F_6 として、塩素は7モル%までの Al_2Cl_6 で表される。

【 0 0 2 1 】

本発明のガラス母材は、識別可能な少なくとも2つの部位を含んでいる。第1の部位にはハライドが存在する。第2の部位には酸化物が存在する。稀土類はこれら2つの部位のいずれに存在してもよい。あるいは、ハライドが複数の異なる部位に存在し、酸化物が1つの異なる部位に存在し、稀土類元素がこれらの異なる部位のいずれかまたは全てに存在する。上述したように、ハライドおよび酸化物が異なる部位に存在し、かつ稀土類元素がこれらの異なる部位に散在するので、これらは物理的に影響し合うことはできない。かくして、稀土類元素のより多い添加が可能になる。したがって、本発明のガラス母材で作成すると、同じ量の利得に対して、より少ない導波路材料しか必要としないから、より小型の増幅器が可能になる。

【 0 0 2 2 】

オキシハライド配合物に珪素が含まれていないと、オキシハライドガラスのスペクトル特性は、最良の酸化物ガラスのスペクトル特性に似てくるが、非放射性損失が寿命短縮の原因となる以前に、稀土類元素をより高い濃度で添加することができる。

【 0 0 2 3 】

弗素含有ガラスに多量の珪素が加えられるにつれて、スペクトルは純粋なフルオライドガラスのスペクトルに近接し始め、弗素／珪素のモル比が1：1またはそれ以上になると、スペクトルは、純粋なフルオライドガラス（ZBLANのような）のスペクトルに実質的に等しくなる。特に、5から12重量％までの弗素を含むオキシハライドガラスは、純粋なフルオライドガラスと実質的に等しい1450から1650 nmまでの発光スペクトル特性を有する。

【 0 0 2 4 】

これに加えて、オキシハライドガラス組成物に高濃度の塩素を加えると、純粋なクロライドガラスのスペクトル特性に実質的に等しいスペクトル特性が得られる。特に、4.5から8.5重量％までの塩素を含むオキシハライドガラスは、純粋なクロライドガラスと実質的に等しい1450から1650 nmまでの発光スペクトル特性を有する。さらに、12重量％までの塩素を含むオキシハライドガラスは、純粋なクロライドガラスと実質的に等しい1450から1650 nmまでの吸収スペクトル特性を有する。

【 0 0 2 5 】

珪素をゲルマニウムおよび鉛に、アルミニウムまたは珪素をガリウムに、珪素をアンチモンに置換すると、蛍光強度および発光寿命を改良することができ、かつ液体温度、粘性曲線、膨脹率および屈折率を変えることができる。アルカリ／アルカリ土類の素性を変えて、屈折率を変え熱膨脹率を増大または低減することができる。光学的に活性な稀土類元素は、不活性な稀土類元素と共にドーピングして（例えばErをLaまたはYと共にドーピングするように）、発光寿命を永くしたり、活性な稀土類元素と共にドーピングして（例えばErをYbと共にドーピングするように）、量子効率を改良したりすることができる。ガラスは組成を変えることによって、純粋なフルオライドガラスと純粋な酸化物ガラスとの間、および純粋なフ

フルオライドガラスと純粋なクロライドガラスとの間、および純粋なクロライドガラスと純粋な酸化物ガラスとの間で遷移的な光学的特性を有するガラスを形成することができ、かくして光学的特性に最大の融通性を与える。特に、幅広い平坦な発光スペクトルを備えたガラスが得られる。

【 0 0 2 6 】

したがって、本発明のガラス母材は、クロライドガラスまたは酸化物ガラスまたはフルオライドガラス単独で得られる最良の特性が効果的にハイブリッドされた吸収特性および発光特性を有する。しかしながら、不活性雰囲気中で製造されなければならないフルオライドガラスまたはクロライドガラスと異なり、これらガラスは、標準的な溶融手法およびバッチ処理を用いて製造することができる。これに加えて、ハイブリッドガラスの環境に対する安定性は、純粋なフルオライドガラスまたはクロライドガラスを上回る。さらに、弗素を加えると、稀土類元素のための酸化物の部位およびフルオライドのような部位の組み合わせである環境の創造によって、ガラス母材がフルオライドガラスよりも広い帯域幅と利得平坦性を得ることを可能にする。さらに、本発明のハイブリッドガラスに塩素を加えることによって、酸化物ガラスまたはオキシフルオライドガラスに比較して発光寿命が実質的に永くなる。

【 0 0 2 7 】

上記ガラス母材の特性は、多くの用途に対して望ましいものである。互換性のあるクラッドを備えたガラス母材は、光増幅器またはレーザーのような光学的に能動的な装置を形成することができる。さらに、上記ガラスは、単独でプレーナ増幅の用途に用いることができる。これに加えて、上記ガラス母材は、二重るつばファイバ作成法 (double-crucible fiberization) またはロッド・チューブ再線引き法 (rod-and-tube redraw) のための、塩素を含まないオキシフルオライド・クラッドガラスと組み合わせて用いることができる。さらに、開示されたガラス母材の発光／吸収スペクトルを調整して、シリカまたはZBLANのような従来の増幅器材料の利得スペクトルにおける「穴を埋める」 (fill in holes) ことを可能にして、ハイブリッド増幅器において、どの単独材料から得られるものよりもさらに優れた利得平坦性を得ることができる。

【 0 0 2 8 】

本発明の他の態様は、ガラス母材の作成方法に関するものである。ガラス母材は、標準的なガラス作成手法によって生成させることができる。この方法は、ガラス形成成分を提供し、このガラス形成成分を上記ガラス母材を生成させるのに効果的な条件下で処理することを含むことが好ましい。

【 0 0 2 9 】

上記処理工程は、上記ガラス形成成分を熔融させてガラス溶融体を生成させ、このガラス溶融体をガラス形状物に成形し、このガラス形状物を冷やす各工程を含むことが好ましい。上記ガラス形成成分は、約1300℃ないし約1500℃の温度で約2時間ないし約4時間熔融されて上記ガラス溶融体を生成させることが好ましい。次いで、このガラス溶融体はガラス形状物に成形される。適当な成形方法は、ロール成形、プレス成形、注型または線引きである。ガラス形状物は、円盤、棒、シートまたはファイバが好ましい。次にこのガラス形状物は冷やされる。冷やされたガラス形状物は、次に約350℃ないし約450℃の温度で約0.5ないし約2時間アニールされる。次にこのガラス形状物はアニール後ほぼ室温に冷やされる。

【 0 0 3 0 】

本発明のさらに他の態様は、オキシハライドガラスのスペクトル特性の修正方法に関するものである。この方法は、オキシハライドガラスのハライド含有量を変え、これにより、上記オキシハライドガラスのスペクトル特性が修正される工程を含む。

【 0 0 3 1 】

上述のように、オキシハライドガラス中の塩素および弗素の含有量を増やすことにより、オキシハライドガラスのスペクトル特性を、純粋のハライドガラスのスペクトル特性にほぼ等しくなるように修正することができる。弗素のみをハライドとして添加すると、純粋なフルオライドガラスに特有な、幅広い発光スペクトル、優れた発光寿命、および酸化物ではなくむしろフルオライドのような相対スペクトル特性を含むスペクトル特性が得られる。特に発光スペクトルおよび吸収スペクトルが純粋なフルオライドガラスとほぼ等しくなる。同様に、塩素のみ

を添加すると、特に発光スペクトルおよび吸収スペクトルにおいて純粋なクロライドガラスとほぼ同様なスペクトル特性を備えたオキシハライドガラスが得られる。塩素と弗素の混合物を添加すると、ハイブリッドガラスのスペクトル特性が得られ、ガラスのスペクトル特性は、純粋なフルオライドから純粋なクロライドおよびハイブリッドに亘る範囲になる。特に、多量の弗素および塩素を含むガラスは、特定の用途に適するように調製することができる。弗素および塩素を含むガラスを、このガラスが幅広く平坦な発光スペクトルを備えるように生成させることが極めて望ましい。

【 0 0 3 2 】

具体例

具体例 1

ガラスの調製方法

下記の表 1 に示された量のバッチ材料を混合して種々のガラスを調製した。

【 0 0 3 3 】

【 表 1 】

組 成 (モル%)

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	30	30	30	30	30	55	42.1	42.1
Al_2O_3	18	19	19.8	12.5	13.5	5.25	6	6
Al_2F_6	3	2	1.25	8.5	7.5	6.75	5.7	5.7
B_2O_3	28	28	28	28	28	15	15.4	15.4
K_2F_2	9	12	12	—	—	—	—	—
K_2Cl_2	10.5	7.5	6.75	3	6	—	—	2
K_2O	1.5	1.5	2.25	18	15	18	17.3	15.3
Er_2O_3	.03	.03	.03	.03	.03	.012	.011	.011
GeO_2	—	—	—	—	—	—	13.5	13.5

その後、上記バッチ材料をボールミルで砕いて蓋着きの白金坩堝に充・した。この坩堝を、電氣的に加熱されて約 1300℃ないし約 1500℃の温度に保たれた炉内に入れ、約 2 時間ないし約 4 時間溶融を行なった。次に、溶融体からガラス形状体に成形するために、溶融体を鋼板上にあけ、溶融体を冷やした。冷やされた溶融体をアニール炉内に配置し、約 350℃ないし 450℃の温度に 1 時間保った。アニール後、この炉を室温まで冷やした。

【 0 0 3 4 】

スペクトル分析

スペクトル分析のためのガラスサンプルは、約 20×20×5～10mm の研磨されたテストピースであった。4 cm⁻¹ の解像力を有する N i c o l e t

F T - I R 分光光度計（ウィスコンシン州、マディソン）を用いて1サンプルにつき256 F I D を集めた。E r の蛍光発光スペクトルは、520 nm の吸収をキセノン灯を用いてポンピングすることによって発生させた。1.5 マイクロメートルの発光は、S P E X F l u o r o g 分光光度計（ニュージャージー州エディソン）と組み合わせた、液体窒素を用いて冷却されたシリコン検出器を用いて測定した。データは、1400 ~ 1700 nm の範囲に亘り0.5 nm のステップで1.5 秒/ステップ毎にカウントして収集した。比較のために、各スペクトルからリニアバックグラウンドを減算し、最大ピーク強度を1.0 として各スペクトルの値を標準化した。サンプルのデータは下記の具体例に示す。

【 0 0 3 5 】

具体例 2

S i O₂ , Z B L A N およびサンプル 9 における E r³⁺ の発光スペクトルの比較

比較のために、S i O₂ , Z B L A N （純粋フルオライドガラス）および本発明によるガラスにおける E r³⁺ の発光スペクトルを測定した。スペクトルは図 1 に示してある。

【 0 0 3 6 】

本発明のガラスは、下記の表 2 にサンプル 9 として示された組成を有するカリウム・ボロアルミノフルオロ珪酸塩ガラスである。

【 0 0 3 7 】

【 表 2 】

サンプル 9	モル%
SiO_2	55.60
Al_2O_3	7.88
Al_2F_6	3.82
K_2O	6.73
K_2F_2	10.60
B_2O_3	15.20
Er_2O_3	0.012

シリカ酸化物ガラスにおける Er^{3+} の発光スペクトルは、弗素を含まない典型的なアルミノ珪酸塩ガラスにおいて得られるスペクトルに極めて類似している。しかしながら、サンプル 9 における Er^{3+} の発光スペクトルは、ZBLAN における Er^{3+} のスペクトルに一致しており、サンプル 9 のガラスにおいては、ZBLAN におけるよりも多くの Er^{3+} が弗素によって囲まれていることを示している。1530 から 1560 nm までの発光スペクトルの平坦性は、ZBLAN に関する比較的平坦な利得スペクトルが勝っている。サンプル 9 から同様の利得平坦性が得られることを図 1 が示しているが、ZBLAN とは異なり、通常の炉で調製することができる。

【 0 0 3 8 】

具体例 3

種々のフルオライドホストおよび酸化物ホストにおける Nd^{3+} の吸収スペクトルの比較

種々のフルオライドホストおよび酸化物ホストにおける Nd^{3+} の光学的吸収スペクトルを比較した。フルオロベリリウム酸塩ホストおよびフルオロジルコン酸塩ホストは酸素を含まず、その結果、800 nm における比較的強い吸収帯域が短波長側に青方偏移し、580 nm における帯域がより強いまたはほぼ等しい強度となる。燐酸塩、硼酸塩および珪酸塩のホストは弗素を含まず、800 nm 近傍の帯域はフルオライドホストに比較して、長波長側に赤方偏移し、580 nm 近傍のピーク吸収よりも強度が低い。

【 0 0 3 9 】

具体例 4アルカリ・ボロアルミノ珪酸塩ガラスへの弗素添加

サンプル 9 (具体例 2 に示されている) に類似するアルカリ・ボロアルミノ珪酸塩ガラスへの多量の弗素添加による Nd^{3+} の吸収スペクトルに対する効果を調査して図 2 に示した。上記結果は、6.63 重量% の弗素添加におけるフルオロベリリウム酸塩ホスト中の Nd^{3+} の吸収スペクトルが示しているように、弗素濃度が増大するにつれて、580 nm に対する 800 nm 近傍のピーク吸収度の強度が増大し、かつ短波長側に偏移している。エルビウムは重稀土類元素と考えられ、一方ネオジムは軽稀土類元素と考えられている。したがって、上記結果は、重稀土類元素と軽稀土類元素との双方について、本発明のガラス母材中にフルオライド類似の環境が生成されていることを示している。

【 0 0 4 0 】

具体例 5異なる弗素濃度を有するアルカリ・ボロアルミノ珪酸塩ガラスの Er^{3+} の発光スペクトルおよび吸収スペクトルの比較

異なる弗素濃度を有するアルカリ・ボロアルミノ珪酸塩ガラスの Er^{3+} の発光スペクトルをシリカと比較した。弗素のレベルが増大する程、1530 nm における相対強度は 1540 nm から 1560 nm までの領域の発光を犠牲にして減少し、バッチ処理された 9.6 重量% の弗素までは、基本的に発光スペクトルが 1530 nm から 1560 nm まで平滑なラインとなった。これにより、2 種類またはそれ以上のガラスを含む平坦利得を有する増幅器すなわちハイブリッド増幅器が生成される多くの可能性を生んだ。

【 0 0 4 1 】

弗素濃度が増大する程、1.5 μm 近傍の吸収も増大する。バッチ処理された 9.6 重量% の弗素を含むガラスにおいて、吸収スペクトルは、ファイバ増幅器の用途に用いることが可能なフルオロジルコン酸塩である ZBLAN における Er^{3+} の吸収スペクトルにほぼ等しかった。これらオキシフルオライドガラス中で扱い得る Er^{3+} の発光スペクトルおよび吸収スペクトルの程度は、酸化物ガ

ラスまたはフルオライドガラス単独における可能性を遥かに超えている。オキシフルオライドガラスは1.5 μ m増幅器およびハイブリッド増幅器に対する重要な機会を開くものである。

【 0 0 4 2 】

下記の表3は、アルカリ土類・アルミノ珪酸塩ガラスおよびアルカリ・アルミノ珪酸塩ガラスにおける弗素濃度を関数とした $E r^{3+}$ の発光寿命を示す。

【 0 0 4 3 】

【表3】

重量%F	寿命 (ms)
0.0	6.9
3.5	7.0
6.0	7.0
7.0	8.1
10.0	8.7
13.4	8.9

アルミノ珪酸塩ガラスに対する弗素添加量を増やすと、寿命が実質的に永くなり（表3）、発光スペクトルの形状に対する効果は控え目になるが、非放射損失が寿命を短縮させる以前に添加可能な稀土類元素の量を著しく増大させる。この効果は、発光スペクトルの形状を大きく変化させるが、アルカリ・ボロアルミノフルオロ珪酸塩ガラスでも観察された。

【 0 0 4 4 】

本発明のオキシフルオライドガラスに関する代表的な組成の範囲を下記の表4に示す。

【 0 0 4 5 】

【表4】

酸化物	モル%
SiO_2	0～70
Al_2O_3	0～30
B_2O_3	0～30
R_2O	0～35
Er_2O_3	≤ 0.5
$(\text{Y}, \text{La}, \text{Gd})_2\text{O}_3$	$\leq 10 \times \text{Er}_2\text{O}_3$
F	2～20 (重量%)

具体例 6

オキシフルオライドガラスと、同じ全体組成を有するが0.9重量%の塩素を含むガラスとの、1530nm Er^{3+} 吸収スペクトルに関する比較

オキシフルオライドガラス（具体例1で調製された8.5重量%の弗素を含むサンプル7）における1530nmの Er^{3+} 吸収スペクトルを、同じ全体組成を有するがさらに0.9重量%の塩素を含むガラス（具体例1におけるサンプル8）と比較した。このような低濃度であっても、塩素の添加により、吸収スペクトルは長波長側に偏移し（～7nm）、塩素が稀土類元素と密接に結合したことを示している。最初の発光ラインの位置も対応して（1530nmから約1537nmへ）偏移している。ガラス中の $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が1.0以下のとき、吸収スペクトルおよび発光スペクトルにおける比較できる効果を伴って、より多い塩素の含有量および塩化物のレベルが得られた。

[0 0 4 6]

具体例 7

ZBLANにおける1520nm近傍の1530nm Er^{3+} 吸収スペクトルと、弗素および塩素の含有量を変えた場合の本発明のガラスから得られるスペクトルとの比較

ZBLANにおける1520nm近傍の1530nm Er^{3+} 吸収スペクトルを、具体例1で生成させた下記を表5に示すハライド組成を有する特定のガラスから得られるスペクトルと比較した。

【 0 0 4 7 】

【 表 5 】

ガラス	重量% C l	重量% F
4	2. 4	10. 6
5	4. 7	9. 2
3	5. 4	6. 7
2	5. 9	7. 5
1	8. 0	7. 3

サンプル4の吸収スペクトルは、発光スペクトルがずっと幅広くなっているにも拘らず、ZBLANの吸収スペクトルの質的に類似している。多量の弗素を塩素と交換する程、主吸収ラインの1540nm近傍への赤方偏移が生じるが、1495nm近傍の帯域の青色エッジの位置は保たれる。このシリーズ（具体例1）における最大塩素濃度においては、スペクトルが純粋クロライドガラスのスペクトルに似ている。主たる吸収帯域が二股に分岐することなく長波長側に着実に偏移されるために、中間的な組成によって表される環境は両極端のもの（サンプル4と1）の単なる総和ではなく、ハイブリッド部位または可変の陰イオン含有率を有する多くのハイブリッド部位の総和である。

【 0 0 4 8 】

具体例 8

ZBLANおよびサンプル6とサンプル4との発光スペクトルの比較

ZBLANおよびサンプル6（具体例1で調製された）の発光スペクトルをサンプル4（具体例1で調製された）の発光スペクトルと比較した。サンプル4の発光スペクトルは、その他のガラスの発光スペクトルよりも遥かに幅が広く、1525nmから1570nm以上にまで延びている。エルビウム発光の寿命も塩素がガラスに添加されるにつれて永くなっている。この結果は、弗素と塩素との相対比率を変えることによって、および両者の酸素に対する比率を変えることによって、発光スペクトルの形状を調整できることを示している。塩素のみが稀土類元素環境中に挿入される範囲で、これらガラスは1.3:m増幅器の用途にお

いてDy, NdおよびPrのためのホストとして潜在的に魅力がある。

【 0 0 4 9 】

以上、本発明を説明の目的で詳細に記述したが、かかる詳細説明は単に説明の目的でなされたもので、請求の範囲に規定された本発明の精神および意図から離れない範囲で当業者による種々の変更が可能である。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

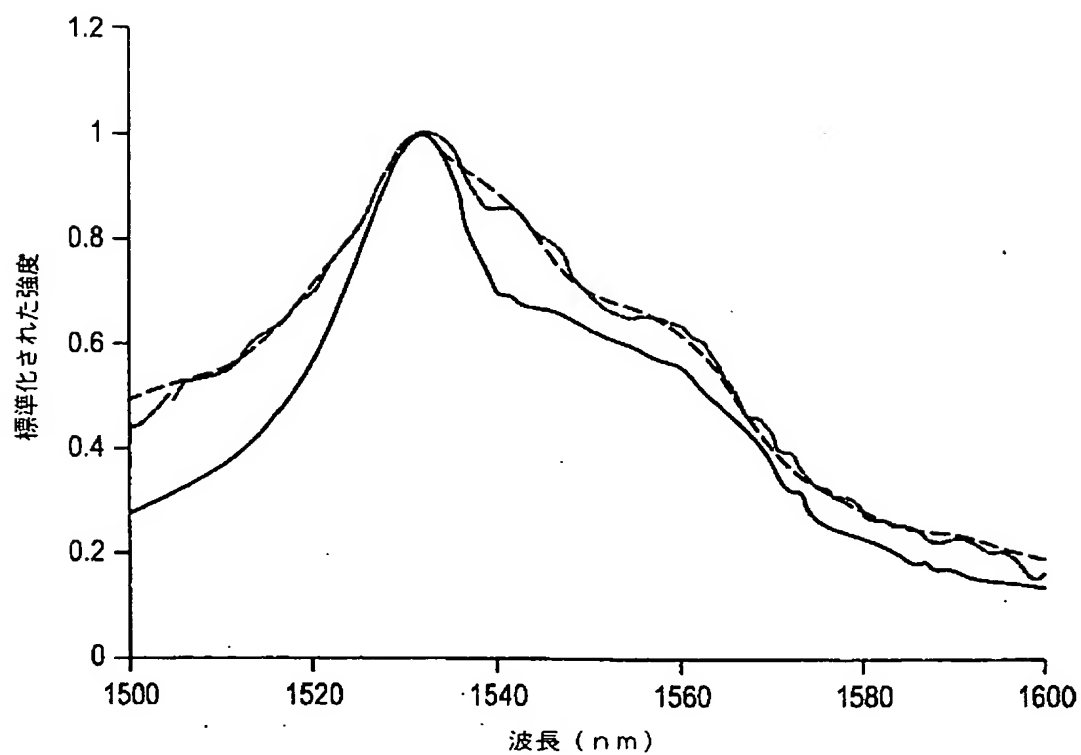
【 図 1 】

酸化物ガラス中の Er^{3+} と、純粋なフルオライドガラス中の Er^{3+} と、カリウム・ボロアルミノフルオロ珪酸塩ガラス中の Er^{3+} との発光スペクトルを比較したグラフ

【 図 2 】

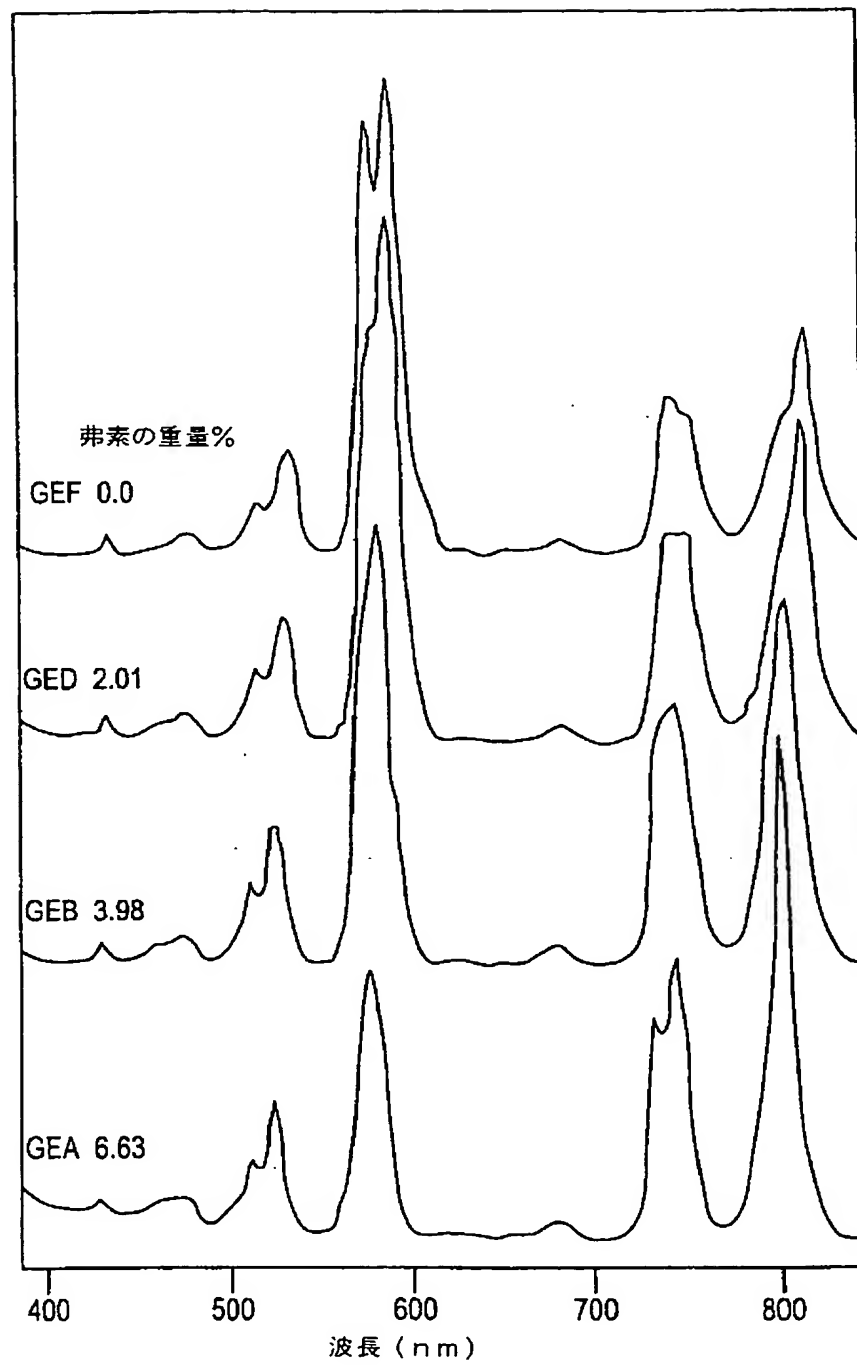
アルカリ・ボロアルミノ珪酸塩ガラスに弗素を添加したことによる Nd^{3+} の吸収スペクトル上における効果を示すグラフ

【 図 1 】



—— シリカ (酸化物ホスト)
----- ZBLAN (フルオライドホスト)
—— 172GQK (オキシフルオライドホスト)

【 図 2 】



【 国 際 調 査 報 告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US98/24386
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) : C03C 3/11, 3/118, 3/23 US CL : 501/43, 50, 52, 56, 59, 77, 78 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 501/43, 50, 52, 56, 59, 77, 78 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,610,108 A (WATZKE et al) 11 March 1997 (11-03-97), see column 3, lines 8-27.	1,4,13,16,2 2-33,36
X	US 5,324,691 A (TARUMI et al) 28 June 1994 (28-06-94), see column 2, lines 14-24.	1,4,13,16,22-33,36
X	US 4,868,141 A (FINE et al) 19 September 1989 (19-09-89), see column 2, lines 15-25.	1,4,13,16,22-33,36
A	US 4,562,161 A (MENNEMANN et al) 31 December 1985 (31-12-85), see column 2, lines 27-45.	1-41
A,P	US 5,798,306 A (DICKINSON JR.) 25 August 1998 (25-08-98), see column 2, lines 40-54.	1-41
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 FEBRUARY 1999		Date of mailing of the international search report 25 FEB 1999
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer KARL GROUP <i>Karl Group</i> Telephone No. (703) 308-0661

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

Fターム(参考) 4G062 AA04 BB05 BB06 BB16 CC04
CC10 DA01 DA02 DA03 DA04
DA05 DA06 DB03 DB04 DB05
DC03 DC04 DC05 DD01 DE01
DF01 EA01 EA02 EA03 EA04
EA05 EA10 EB01 EB02 EB03
EB04 EB05 EC01 EC02 EC03
EC04 EC05 ED01 EE01 EF01
EG01 FA01 FB01 FC01 FD01
FE01 FF01 FG01 FH01 FI01
FJ02 FK01 FK02 FL01 FL02
GA01 GB01 GC01 GD01 GE01
GE02 GE03 GE04 HH01 HH02
JJ05 JJ06 KK01 KK02 KK03
KK04 KK05 KK06 KK07 MM04
MM12 MM40 NN19 NN20 NN34
NN40